

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 719**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2012 E 12766407 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2751195**

54 Título: **Composición de polipropileno con retención de aditivo mejorada**

30 Prioridad:

**19.09.2011 EP 11181790**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.02.2016**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**TERLINDEN, GEOFFROY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 561 719 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición de polipropileno con retención de aditivo mejorada

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones de polipropileno, que se caracterizan por una retención de aditivo mejorada, así como a los artículos que comprenden dichas composiciones de polipropileno. La presente invención es particularmente útil para artículos que requieren propiedades superficiales específicas durante un período prolongado de tiempo.

**El problema técnico y la técnica anterior**

10 La inmensa mayoría del polipropileno comercial o bien es homopolímero de propileno o copolímero de propileno con otras olefinas, generalmente con otras alfa-olefinas. La naturaleza de los monómeros conduce a polímeros que consisten esencialmente sólo en carbono e hidrógeno, por tanto, también tiene como resultado propiedades específicas de los polímeros, tales como por ejemplo una superficie hidrófoba o inercia química a una amplia variedad de productos químicos.

15 Dependiendo del uso final del polipropileno, sus propiedades inherentes pueden ser más o menos deseables. En consecuencia, los productores y transformadores de polímeros tratan de cambiar las propiedades mediante la adición de aditivos en el polipropileno. Algunos de estos aditivos, particularmente los que están destinados a modificar las propiedades de la superficie, son aditivos que migran, los cuales después de haber sido añadidos en el polipropileno migran con el tiempo hasta la superficie.

20 Un ejemplo particular de tales aditivos son los agentes antiestáticos. Los agentes antiestáticos comprenden generalmente una parte hidrófoba (no polar) y una parte hidrófila (polar). Después de su incorporación en el polipropileno, los agentes antiestáticos tienen que migrar a la superficie del polipropileno para que puedan ser efectivos, es decir, para hacer que la superficie hidrófoba del polipropileno sea más hidrófila y, en consecuencia, por ejemplo, menos susceptible a la acumulación de polvo en la superficie. Esto es de particular interés para los bienes duraderos, tales como cajas de transporte y contenedores o muebles de jardín o juguetes por nombrar sólo unos pocos.

Para que los bienes duraderos mantengan su aspecto durante un período prolongado de tiempo, normalmente es necesario incorporar altos niveles de agentes antiestáticos. Al hacerlo así, aumenta el tiempo antes de que el "depósito" de agente antiestático en el polipropileno se agote.

30 Sin embargo, altos niveles de agente antiestático en el polipropileno con frecuencia conducen a una eflorescencia, es decir, en la superficie se acumula demasiado agente antiestático y da como resultado un aspecto mate ("no brillante").

La presente invención, por lo tanto, se refiere a proporcionar una composición de polipropileno que no tiene estas desventajas.

35 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de polipropileno que tenga un buen brillo a pesar de la presencia de aditivos que migran en dicha composición de polipropileno.

Además, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de polipropileno, en la que el nivel de aditivo puede reducirse, sin dejar de obtenerse el mismo efecto o en la que el mismo nivel conduce a una mayor vida útil del artículo que comprende dicha composición de polipropileno.

Adicionalmente, es un objeto de la presente invención proporcionar un artículo que tenga estas características.

**Breve descripción de la invención**

Cualquiera de estos objetivos pueden alcanzarse ya sea individualmente o en cualquier combinación mediante la siguiente composición de polipropileno, en la que el polipropileno ha sido producido con un catalizador de polimerización a base de metaloceno.

En consecuencia, la presente solicitud desvela una composición de polipropileno que comprende

- 45 (i) x % en peso del componente (A), siendo dicho componente (A) un polipropileno producido con un catalizador de polimerización basado en metaloceno, en el que x es al menos 50;
- (ii) y % en peso del componente (B), siendo dicho componente (B) un aditivo que migra a la superficie de dicha composición de polipropileno, en el que y es al menos 0,001 y como máximo 2,0 y
- 50 (iii) (100 - x - y) % en peso del componente (C), siendo dicho componente (C) uno o más polímeros termoplásticos diferentes del componente (A),

con la condición de que  $x + y \leq 100$  y de que el % en peso sea respecto al peso total de dicha composición de

polipropileno,

en la que dicha composición de polipropileno tiene un brillo a 20° de al menos 75, determinado en placas de 1 mm de grosor producidas por moldeo por inyección y almacenadas a 40 °C ± 1 °C durante tres días antes de medir el brillo a 20° de acuerdo con la norma ASTM D 2457.

5 La presente solicitud también desvela artículos que consisten en dicha composición de polipropileno y un procedimiento para la producción de un artículo que tiene una retención de aditivo mejorada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a) proporcionar una composición de polipropileno como se define anteriormente; y

10 (b) transformar dicha composición de polipropileno en un artículo mediante un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por extrusión y soplado, extrusión-termoformado, extrusión de láminas, extrusión de película, extrusión de tubos y moldeo por inyección estirado-soplado.

Adicionalmente, la presente solicitud desvela el uso de una composición de polipropileno según la reivindicación 1 para reducir la tasa de migración de dicho componente (B), caracterizado por que la diferencia en el brillo de placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor medido tres días después del moldeo por inyección y 25 días después del moldeo por inyección es como máximo 70 % de la diferencia en el brillo de las placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor almacenadas a 40 °C ± 1 °C medido tres días después del moldeo por inyección y 25 días después del moldeo por inyección para la misma composición de polipropileno, en la que para el componente (A) el polipropileno producido con un catalizador de polimerización que comprende un metaloceno estaba sustituido con un polipropileno producido con un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.

## 20 **Breve descripción de los dibujos**

La **Figura 1** muestra la evolución del brillo a 20° con el tiempo obtenido para las composiciones que comprenden un polipropileno de metaloceno, así como para las composiciones comparativas que comprenden un polipropileno Ziegler-Natta.

25 La **Figura 2** muestra la migración, en el molde, del aditivo en un polipropileno de metaloceno, así como para la composición comparativa que comprende un polipropileno Ziegler-Natta.

## **Descripción detallada de la invención**

A lo largo de la presente solicitud los términos "polipropileno" y "polímero de propileno" se puede utilizar como sinónimos.

30 A lo largo de la presente solicitud, el índice del flujo de fusión ("MFI", por sus siglas en inglés) del polipropileno y de las composiciones de polipropileno se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a 230 °C y 2,16 kg.

En términos generales, la presente solicitud proporciona una composición de polipropileno que comprende un componente (A), un componente (B) y un componente (C) como se define a continuación.

### COMPOSICIÓN DE POLIPROPILENO

35 La presente composición de polipropileno comprende

(i) x % en peso de un componente (A), en el que x es al menos 50;

(ii) y % en peso de un componente (B), en el que Y es al menos 0,001 y como máximo 2,0; y

(iii) (100 - x - y) % en peso de un componente (C).

40 con la condición de que  $x + y \leq 100$  y de que el % en peso sea respecto al peso total de dicha composición de polipropileno.

Preferentemente, para la presente composición de polipropileno x es al menos 70 o 80 o 90, más preferentemente al menos 95 o 97 o 98, incluso más preferentemente al menos 98,5 o 98,6 o 98,7 o 98,8 o 98,9, y lo más preferentemente al menos 99,0.

45 Preferentemente, para la presente composición de polipropileno Y es al menos 0,005, más preferentemente al menos 0,01 o 0,02 o 0,03, incluso más preferentemente al menos 0,04 o 0,06, todavía incluso más preferentemente al menos 0,08 y lo más preferentemente al menos 0,10.

Preferentemente, para la presente composición de polipropileno y es como máximo 1,5, más preferentemente como máximo 1,4 o 1,3, incluso más preferentemente como máximo 1,2 o 1,1, y lo más preferentemente como máximo 1,0.

50 El componente (C) está comprendido en la presente composición de polipropileno en una cantidad tal que los porcentajes en peso combinado de los componentes (A), (B) y (C) suman 100 % en peso.

La presente composición de polipropileno se caracteriza por un brillo a 20° de al menos 75. Dicho brillo es preferentemente al menos 80, más preferentemente al menos 85 y lo más preferentemente al menos 90. El brillo se determina como se indica en los procedimientos de ensayo.

5 El índice de flujo de fusión de la presente composición de polipropileno no está particularmente limitado. Sin embargo, se prefiere que el índice de flujo de fusión sea de al menos 0,1 dg/min o 1,0 dg/min, más preferentemente al menos 5 dg/min y lo más preferentemente al menos 10 dg/min. Se prefiere que el índice de flujo de fusión sea como máximo 500 dg/min, más preferentemente como máximo 400 dg/min o 300 dg/min o 200 dg/min, incluso más preferentemente como máximo 150 dg/min y lo más preferentemente como máximo 100 dg/min.

- COMPONENTE (A)

10 El componente (A) es un polipropileno producido con un catalizador de polimerización basado en metaloceno ("polipropileno de metaloceno"). Se prefiere que el polipropileno sea un copolímero aleatorio de propileno y al menos un comonómero, siendo dicho comonómero una alfa-olefina distinta de propileno.

15 Con respecto al al menos un comonómero, se prefiere que sea una alfa-olefina que tiene de uno a diez átomos de carbono. Más preferentemente, la alfa-olefina se selecciona de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno 1 y 4-metil-1-penteno. Incluso más preferentemente, la alfa-olefina se selecciona de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Lo más preferentemente, la alfa-olefina es etileno. Por lo tanto, el copolímero aleatorio más preferido es un copolímero aleatorio de propileno y etileno (C3-C2).

20 Dicho copolímero aleatorio comprende al menos 0 % en peso, preferentemente al menos 0,5 % en peso, más preferentemente al menos 1,0 % en peso o 1,1 % en peso, incluso más preferentemente al menos 1,2 % en peso o 1,3 % en peso, todavía incluso más preferentemente al menos 1,4 en peso % y lo más preferentemente al menos 1,5 % en peso del al menos un comonómero, con respecto al peso total de dicho copolímero aleatorio. En caso de que el contenido de comonómero sea 0 % en peso, también se puede hacer referencia al copolímero aleatorio como homopolímero de propileno.

25 Dicho copolímero aleatorio comprende como máximo de 6,0 % en peso, más preferentemente como máximo 5,0 % en peso, incluso más preferentemente como máximo 4,5 % en peso y lo más preferentemente como máximo 4,0 % en peso del al menos un comonómero, con respecto al peso total de dicho copolímero aleatorio.

30 Preferentemente, el polipropileno de metaloceno usado en el presente documento tiene un alto grado de isotacticidad, la cual se mide mediante el contenido de pentadas mmmm. Por lo tanto, preferentemente, el contenido de pentadas mmmm es al menos 90 %, más preferentemente al menos 92 %, incluso más preferentemente al menos 94 % y lo más preferentemente al menos 96 %. El contenido de pentadas mmmm puede determinarse por análisis de <sup>13</sup>C-RMN como se describe en los procedimientos de ensayo.

35 Además, el polipropileno de metaloceno usado en el presente documento tiene preferentemente un contenido de inserciones 2,1 como máximo de 1,5 %, más preferentemente como máximo de 1,3 %, incluso más preferentemente como máximo de 1,2 %, todavía incluso más preferentemente como máximo de 1,1 % y lo más preferentemente como máximo de 1,0 %. Preferentemente, el contenido de inserciones 2,1 es al menos 0,1 %. El porcentaje de inserciones 2,1 se da respecto al número total de monómeros de propileno en la cadena polimérica y puede ser determinado por análisis de <sup>13</sup>C-RMN como se indica en más detalle en los procedimientos de ensayo.

40 Preferentemente, el polipropileno de metaloceno usando en el presente documento tiene una distribución de peso molecular, definido como P<sub>m</sub>/M<sub>n</sub>, es decir, la relación entre el peso molecular promedio en peso P<sub>m</sub> y el peso molecular promedio numérico M<sub>n</sub>, como máximo de 4,0. Preferentemente, el polipropileno de metaloceno usado en el presente documento tiene una distribución de peso molecular, definido como P<sub>m</sub>/M<sub>n</sub>, como máximo de 3,5, más preferentemente como máximo de 3,0 y lo más preferentemente como máximo de 2,8. Preferentemente, el polipropileno de metaloceno usado en el presente documento tiene una distribución de peso molecular (P<sub>M</sub>D), definida como P<sub>m</sub>/M<sub>n</sub>, de al menos 1,0, más preferentemente de al menos 1,5 y lo más preferentemente de al menos 2,0. Los pesos moleculares se pueden determinar mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), con frecuencia también referido como cromatografía de permeación en gel (GPC), como se describe en los procedimientos de ensayo.

50 El polipropileno de metaloceno usado en el presente documento se obtiene mediante la polimerización de propileno y al menos un comonómero con un catalizador de polimerización basado en metaloceno. Preferentemente, el catalizador de polimerización basado en metaloceno comprende un componente de metaloceno puenteado, un soporte y un agente de activación. Tales catalizadores de polimerización basados en metaloceno son generalmente conocidos en la técnica y no necesitan ser explicados en detalle.

El componente de metaloceno puede ser descrito mediante la siguiente fórmula general



55 en la que R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, M, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son como se definen a continuación.

5  $R^a$  es el puente entre  $R^b$  y  $R^c$ , es decir  $R^a$  está químicamente conectado con  $R^b$  y  $R^c$  y se selecciona del grupo que consiste en  $-(CR^1R^2)P-$ ,  $-(SiR^1R^2)P-$ ,  $-(GeR^1R^2)P-$ ,  $-(NR^1)P-$ ,  $-(PR^1)P-$ ,  $-(N^+R^1R^2)P-$  y  $-(P^+R^1R^2)P-$  y  $p$  es 1 o 2 y en el que  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{10}$ , cicloalquilo  $C_5-C_8$ , arilo  $C_6-C_{15}$ , alquilarilo con alquilo  $C_1-C_{10}$  y arilo  $C_6-C_{15}$  o cualesquiera de dos  $R$  vecinos (es decir, dos  $R^1$  vecinos, dos  $R^2$  vecinos o  $R^1$  con un  $R^2$  vecino) puede formar un anillo  $C_4-C_{10}$  cíclico saturado o no saturado; cada  $R^1$  y  $R^2$  pueden a su vez estar sustituidos de la misma manera. Preferentemente  $R^a$  es  $-(CR^1R^2)P-$  o  $-(SiR^1R^2)P-$  siendo  $R^1$ ,  $R^2$  y  $p$  como se define anteriormente. Lo más preferentemente  $R^a$  es  $-(SiR^1R^2)P-$  siendo  $R^1$ ,  $R^2$  y  $p$  como se ha definido anteriormente. Ejemplos específicos de  $R^a$  incluyen  $Me_2C$ , etandiilo  $(-CH_2-CH_2-)$ ,  $Ph_2C$  y  $Me_2Si$ .

10  $M$  es un metal seleccionado de  $Ti$ ,  $Zr$  y  $Hf$ , preferentemente es  $Zr$ .

$X^1$  y  $X^2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{10}$ , arilo  $C_6-C_{15}$ , alquilarilo con alquilo  $C_1-C_{10}$  y arilo  $C_6-C_{15}$ . Preferentemente  $X^1$  y  $X^2$  son halógeno o metilo.

$R^b$  y  $R^c$  se seleccionan independientemente el uno del otro y comprenden un anillo de ciclopentadienilo.

15 Ejemplos preferidos de halógeno son  $Cl$ ,  $Br$ , y  $I$ . Ejemplos preferidos de alquilo  $C_1-C_{10}$  son metilo, etilo,  $n$ -propilo, iso-propilo,  $n$ -butilo, iso-butilo, y terc-butilo. Ejemplos preferidos de cicloalquilo  $C_5-C_7$  son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Ejemplos preferidos de arilo  $C_6-C_{15}$  son fenilo e indenilo. Ejemplos preferidos de alquilarilo con alquilo  $C_1-C_{10}$  y arilo  $C_6-C_{15}$  son bencilo  $(-CH_2-Ph)$  y  $-(CH_2)_2-Ph$ .

20 Preferentemente,  $R^b$  y  $R^c$  pueden ser ambos ciclopentadienilo sustituido o pueden ser independientemente uno de otro indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido, o  $R^b$  puede ser un ciclopentadienilo sustituido y  $R^c$  un fluorenilo sustituido o no sustituido. Más preferentemente,  $R^b$  y  $R^c$  pueden ser ambos iguales y puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo no sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido y tetrahidroindenilo sustituido. Por "no sustituido" se entiende que todas las posiciones en  $R^b$  resp.  $R^c$ , a excepción de aquella a la que está unido el puente, están ocupadas por hidrógeno. Por "sustituido" se entiende que, además de la posición en la que está unido el puente, al menos otra posición en  $R^b$  resp.  $R^c$  está ocupada por un sustituyente distinto de hidrógeno, en el que cada uno de los sustituyentes independientemente puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_{10}$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , arilo  $C_6-C_{15}$  y alquilarilo con alquilo  $C_1-C_{10}$  y arilo  $C_6-C_{15}$  o cualesquiera de dos sustituyentes vecinos pueden formar un anillo  $C_4-C_{10}$  cíclico saturado o no saturado.

30 Un ciclopentadienilo sustituido puede estar representado, por ejemplo, por la fórmula general  $C_5R^3R^4R^5R^6$ . Un indenilo sustituido puede estar representado, por ejemplo, por la fórmula general  $C_9R^7R^8R^9R^{10}R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}$ . Un tetrahidroindenilo sustituido puede estar representado, por ejemplo, por la fórmula general  $C_9H_4R^{15}R^{16}R^{17}R^{18}$ . Un fluorenilo sustituido puede estar representado, por ejemplo, por la fórmula general  $C_{13}R^{19}R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}R^{26}$ . Cada uno de los sustituyentes  $R^3$  a  $R^{26}$  pueden ser independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{10}$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , arilo  $C_6-C_{15}$  y alquilarilo con alquilo  $C_1-C_{10}$  y arilo  $C_6-C_{15}$  o cualesquiera dos  $R$  vecinos pueden formar un anillo  $C_4-C_{10}$  cíclico saturado o no saturado; siempre que, sin embargo, no todos los sustituyentes sean simultáneamente hidrógeno.

Componentes de metaloceno preferidos son aquellos que tienen simetría  $C_2$  o aquellos que tienen simetría  $C_1$ . Los más preferidos son aquellos que tienen simetría  $C_2$ .

40 Componentes de metaloceno particularmente adecuados son aquellos en los que  $R^b$  y  $R^c$  son iguales y son ciclopentadienilo sustituido, preferentemente en el que el ciclopentadienilo está sustituido en la posición 2, la posición 3 o de forma simultánea la posición 2 y la posición 3.

45 Componentes de metaloceno particularmente adecuados son también aquellos en los que  $R^b$  y  $R^c$  son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, indenilo sustituido y tetrahidroindenilo sustituido. El indenilo sustituido está sustituido preferentemente en la posición 2, la posición 3, la posición 4, la posición 5 o cualquier combinación de estas, más preferentemente en la posición 2, la posición 4 o simultáneamente en la posición 2 y la posición 4. El tetrahidroindenilo sustituido está sustituido preferentemente en la posición 2, la posición 3, o de forma simultánea la posición 2 y la posición 3.

50 Componentes de metaloceno particularmente adecuados también pueden ser aquellos en los que  $R^b$  es un ciclopentadienilo sustituido y  $R^c$  es un fluorenilo sustituido o no sustituido. El ciclopentadienilo sustituido está sustituido preferentemente en la posición 2, la posición 3, la posición 5 o simultáneamente cualquier combinación de éstas, más preferentemente en la posición 3 o la posición 5 o ambas simultáneamente, más preferentemente solo en la posición 3, con un sustituyente voluminoso. Dicho sustituyente voluminoso puede ser, por ejemplo,  $-CR^{27}R^{28}R^{29}$  o  $-SiR^{27}R^{28}R^{29}$ , seleccionándose  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_{10}$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , arilo  $C_6-C_{15}$  y alquilarilo con alquilo  $C_1-C_{10}$  y arilo  $C_6-C_{15}$  o cualesquiera dos  $R$  vecinos pueden formar un anillo  $C_4-C_{10}$  cíclico saturado o no saturado. Se prefiere que  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  sean metilo.

Ejemplos de metalocenos particularmente adecuados son:

dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-metil-ciclopentadienil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-metil-ciclopentadienil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-terc-butil-ciclopentadienil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil) circonio  
 5 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2,4-dimetil-ciclopentadienil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(indenil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-metil-indenil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-metil-indenil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3-terc-butil-indenil)circonio  
 10 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(4,7-dimetil-indenil)circonio  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(tetrahidroindenilo) zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(bencindenil)circonio,  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(3,3'-2-metil-bencindenilo)circonio,  
 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(4-fenil-indenil)circonio  
 15 dicloruro de dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-indenil)circonio  
 dicloruro de etanodiil-bis(indenil)circonio,  
 dicloruro de etanodiil-bis(tetrahidroindenilo)circonio,  
 dicloruro de isopropiliden-(3-terc-butil-ciclopentadienil)(fluorenil)circonio  
 dicloruro de isopropiliden-(3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil)(fluorenil)circonio.

20 El metaloceno puede estar soportado de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica. En el caso de que esté soportado, el soporte utilizado en la presente invención puede ser cualquier sólido orgánico o inorgánico, particularmente soportes porosos tales como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefina. Preferentemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en forma finamente dividida.

25 El polipropileno de metaloceno usado en el presente documento se produce mediante la polimerización de propileno y al menos un comonomero en presencia de un catalizador de polimerización basado en metaloceno para obtener el polipropileno de metaloceno. Preferentemente, el polipropileno de metaloceno utilizado en el presente documento es un homopolímero de polipropileno de metaloceno producido por polimerización de propileno en presencia de un catalizador de polimerización basado en metaloceno. La polimerización en presencia de un catalizador de polimerización basado en metaloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas conocidas en uno o más reactores de polimerización a temperaturas en el intervalo desde 20 °C hasta 150 °C. El polipropileno de metaloceno usado en el presente documento se produce preferentemente por polimerización en propileno líquido a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 120 °C. Las temperaturas más preferidas están en el intervalo de 60 °C a 100 °C. La presión puede ser atmosférica o superior. Preferentemente es entre 25 y 50 bar. El peso molecular de las cadenas de polímero, y en consecuencia, el flujo de fusión del polipropileno de metaloceno resultante, se puede controlar mediante la adición de hidrógeno al medio de polimerización.

35 Preferentemente, el polipropileno de metaloceno se recupera a partir de los uno o más reactores de polimerización sin tratamiento post-reactor, tales como la degradación térmica o química (por ejemplo, mediante el uso de peróxidos), para reducir su peso molecular y/o reducir la distribución del peso molecular, como a menudo se hace para el polipropileno producido con un catalizador Ziegler-Natta. Un ejemplo de degradación química es la reducción de viscosidad ("visbreaking"), en el que el polipropileno se hace reaccionar, por ejemplo, con un peróxido orgánico a temperaturas elevadas, por ejemplo en un equipo extrusor o de pelletización.

40 El polipropileno de metaloceno también puede comprender uno o más antioxidantes, uno o más neutralizadores de ácidos, uno o más fotoestabilizadores, uno o más agentes de nucleación y cualquier mezcla de estos. Los aditivos comprendidos en dicho polipropileno de metaloceno son aditivos no migratorios. Una visión general de estos aditivos se da en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

- COMPONENTE (B)

45 El componente (B) es un aditivo que migra, o en otras palabras, que tiene la tendencia a migrar, a la superficie de la presente composición de polipropileno, o más bien a la superficie de un artículo que consiste en dicha composición de polipropileno. Para una visión general de los aditivos, se hace referencia al ya mencionado *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, quinta edición, 2001, Hanser Publishers.

50 Preferentemente, el componente (B) se selecciona entre el grupo que consiste en antioxidantes, neutralizadores de ácidos, fotoestabilizantes, lubricantes, agentes de nucleación, agentes antiestáticos y cualquier mezcla de estos. Lo más preferentemente, el componente (B) es un agente antiestático de una mezcla de más de un agente antiestático.

55 Agentes antiestáticos adecuados para uso en la presente composición de polipropileno se pueden seleccionar de cualquiera de los agentes antiestáticos conocidos por el experto. Sin embargo, se prefiere que el agente antiestático se seleccione del grupo que consiste en ésteres de ácidos grasos, alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, alcoholes etoxilados y mezclas de los mismos.

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos son ésteres de ácidos grasos con la fórmula general  $C_mH_{2m+1}COOH$ , en la

que  $C_mH_{2m+1}$  es un grupo hidrocarbilo (grupo alquilo), preferentemente lineal, donde m varía de 1 a 35, preferentemente de 5 a 30, incluso más preferentemente de 10 a 25 y lo más preferentemente de 15 a 20. Los ésteres de ácidos grasos más preferidos son monoestearato de glicerol, diestearato de glicerol y triestearato de glicerol.

- 5 Ejemplos de aminas etoxiladas son aquellas de fórmula general  $C_mH_{2m+1}N(CH_2-CH_2-OH)_2$ , en la que  $C_mH_{2m+1}$  es un grupo alquilo, donde m varía de 1 a 30.

Ejemplos de dietanolamidas son aquellas de fórmula general  $C_mH_{2m+1}-C(O)-N(CH_2-CH_2-OH)_2$ , en la que  $C_mH_{2m+1}$  es un grupo alquilo, donde m varía de 1 a 30, preferentemente de 5 a 25 y lo más preferentemente de 10 a 20.

- 10 Ejemplos de alcoholes etoxilados son aquellos de fórmula general  $H-(O-CH_2-CH_2)_n-C_mH_{2m+1}$ , en la que  $C_mH_{2m+1}$  es un grupo alquilo, donde m varía de 1 a 30, preferentemente de 5 a 25 y lo más preferentemente de 10 a 20 y n es preferentemente de 1 a 15. El agente antiestático o la mezcla de más de un agente antiestático están comprendidos preferentemente en el polipropileno de metaloceno en una cantidad de al menos 100 ppm, más preferentemente de al menos 250 ppm, aún más preferentemente de al menos 500 ppm, incluso más preferentemente de al menos 750 ppm, todavía incluso más preferentemente de al menos 1.000 ppm, y lo más preferentemente de al menos 1.250 ppm. El uno o más agentes antiestáticos están preferentemente comprendidos en el polipropileno de metaloceno en una cantidad como máximo de 20.000 ppm o 15.000 ppm o 10.000 ppm, más preferentemente como máximo de 9.000 ppm o 8.000 ppm, incluso más preferentemente como máximo de 7.000 ppm o 6.000 ppm y lo más preferentemente como máximo de 5.000 ppm. El contenido de agente antiestático se da en peso con respecto al peso total del polipropileno de metaloceno.

20 - COMPONENTE (C)

El componente (C) es un polímero termoplástico o una mezcla de al menos dos polímeros termoplásticos, con la condición de que tal polímero termoplástico sea diferente del componente (A).

- 25 El uno o más polímero termoplástico puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno y al menos un comonomero, donde el comonomero es como se definió anteriormente, copolímeros heterofásicos de propileno y al menos un comonomero, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y al menos un comonomero, donde el comonomero es como se definió anteriormente, con la condición de que el uno o más polímeros termoplásticos sean diferentes del componente (A).

- 30 Por "diferente del componente (A)" se entiende que el polímero termoplástico difiere en al menos una propiedad del polipropileno de metaloceno como se definió anteriormente. Dicha propiedad puede ser, por ejemplo, la composición respectiva, de modo que el polímero termoplástico tiene diferente(s) comonomero(s) diferentes o contenido de comonomero; es producido con un catalizador de polimerización diferente como, por ejemplo, un catalizador de polimerización Ziegler-Natta; o un índice de flujo de fusión diferente; o tiene una tacticidad diferente, es decir, un contenido diferente de pentadas mmmm y es, por ejemplo, un polipropileno sindiotáctico. El polímero termoplástico no es preferentemente un homopolímero de polipropileno de metaloceno.

- 35 Se prefiere que el polímero termoplástico tenga un índice de flujo de fusión como se definió anteriormente para el polipropileno de metaloceno.

- 40 La presente composición de polipropileno se utiliza para producir artículos mediante un procedimiento de transformación seleccionado del grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por extrusión y soplado, extrusión-termoformado, extrusión de láminas, extrusión de película, extrusión de tubos y moldeo por inyección estirado-soplado. Se prefiere, sin embargo, el moldeo por inyección. Por lo tanto, la presente solicitud desvela también un procedimiento, en el que se proporciona una composición de polipropileno como se definió anteriormente y se transforma en artículos mediante un procedimiento seleccionado de uno de dichos procedimientos de transformación.

- 45 La presente composición de polipropileno puede ser utilizada para artículos de uso doméstico, cajas de almacenaje, contenedores, juguetes, tapas y cierres, artículos de embalaje, vasos, muebles de jardín, tuberías, láminas, hojas, láminas onduladas, paneles, etc.

- 50 Sorprendentemente se ha observado ahora que los artículos producidos con la presente composición de polipropileno se caracterizan por una retención de aditivo mejorada, especialmente ya que tal efecto no se observa con las composiciones de polipropileno en las que el polipropileno de metaloceno se sustituye por un polipropileno producido con un catalizador de polimerización Ziegler-Natta. El hallazgo es aún más sorprendente ya que, en el molde, no se observaba ninguna diferencia relevante entre las migraciones de aditivo en la presente composición de polipropileno y en un polipropileno producido con un catalizador de polimerización Ziegler-Natta (Fig. 2).

- 55 "Retención de aditivo mejorada" puede implicar que los aditivos, cuya migración a la superficie del artículo no se desea, están mejor retenidos en el polipropileno, y en consecuencia, no provocan, o provocan en menor medida, efectos no deseados. Alternativamente, "retención de aditivo mejorada" también puede implicar que los aditivos, cuya migración a la superficie del artículo se desea, se liberan durante un período prolongado de tiempo. Tal efecto

es particularmente deseable, por ejemplo, con agentes antiestáticos. Por un lado se desea que se acumulen en la superficie en una concentración de tal modo que se logre el efecto deseado, por ejemplo, la evitación de la acumulación de polvo. Por otro lado, la concentración no debe ser tan alta como para que se produzca la eflorescencia. "Eflorescencia" hace referencia al efecto que se produce cuando un exceso de agente antiestático llega a la superficie y dota a la superficie de un aspecto mate y con manchas ("sin brillo").

Por lo tanto, la presente solicitud también se refiere al uso de una composición de polipropileno como se definió anteriormente para reducir la tasa de migración del componente (B) como se definió anteriormente, caracterizado por que la diferencia en el brillo de placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor medido tres días después de moldeo por inyección y 25 días después del moldeo por inyección es como máximo 70 % de la diferencia en el brillo de las placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor almacenadas a  $40\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  medido tres días después de moldeo por inyección y 25 días después del moldeo por inyección para la misma composición de polipropileno, en la que para el componente (A) el polipropileno producido con un catalizador de polimerización que comprende un metaloceno estaba sustituido con un polipropileno producido con un catalizador de polimerización Ziegler-Natta.

### Procedimientos de ensayo

El índice de flujo de fusión (MFI) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a  $230\text{ °C}$  y 2,16 kg.

El brillo se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2457 en un ángulo de  $20^\circ$ .

Los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) a alta temperatura ( $145\text{ °C}$ ). Una muestra de polipropileno 10 mg se disuelve a  $160\text{ °C}$  en 10 ml de triclorobenceno (calidad técnica) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen de inyección:  $\pm 400\ \mu\text{l}$
- Preparación automática de las muestras y temperatura del inyector:  $160\text{ °C}$
- Temperatura de la columna:  $145\text{ °C}$
- Temperatura del detector:  $160\text{ °C}$
- Conjunto de columna: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E
- Caudal: 1 ml/min
- Detector: Detector de infrarrojos ( $2800\text{-}3000\ \text{cm}^{-1}$ )
- Calibración: patrones estrechos de poliestireno (comerciales)
- Cálculo para el polipropileno: Basado en la relación con Mark-Houwink ( $\log_{10}(\text{MPP}) = \log_{10}(\text{MP}_s) - 0,25323$ ); corte en el extremo de peso molecular bajo en  $\text{MPP} = 1000$ .

La distribución de peso molecular (DPM) se calcula entonces como  $P_w/M_n$ .

Los solubles en xileno (XS), es decir, la fracción soluble en xileno, se determinan como sigue: Se pesan en un matraz entre 4,5 y 5,5 g de polímero de propileno y se añaden 300 ml de xileno. El xileno se calienta con agitación a reflujo durante 45 minutos. La agitación se mantiene durante 15 minutos sin calefacción. El matraz se coloca a continuación en un baño termostático ajustado a  $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  durante 1 hora. La solución se filtra a través de papel de filtro Whatman n.º4 y se recogen 100 ml de disolvente. El disolvente se evapora a continuación y el residuo se seca y se pesa. El porcentaje de solubles en xileno ("XS"), es decir, la cantidad de la fracción soluble en xileno, se calcula entonces según

$$\text{XS (en \% en peso)} = (\text{Peso del residuo} / \text{Peso total inicial de PP}) * 300$$

estando todos los pesos en la misma unidad, tal como, por ejemplo, en gramos.

El análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN se realiza usando un espectrómetro de RMN Bruker 400 MHz en condiciones tales que la intensidad de señal en el espectro es directamente proporcional al número total de átomos de carbono que contribuyen en la muestra. Tales condiciones son bien conocidas por la persona experta e incluyen, por ejemplo, suficiente tiempo de relajación etc. En la práctica, la intensidad de una señal se obtiene a partir de su integral, es decir, el área correspondiente. Los datos se adquirieron usando desacoplamiento de protones, 4.000 exploraciones por espectro, un retardo de repetición de pulsos de 20 segundos y una anchura espectral de 26.000 Hz. La muestra se prepara disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99 %, grado espectroscópico) a  $130\text{ °C}$  y agitación ocasional para homogeneizar la muestra, seguido de la adición de hexadeuterobenceno ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , grado espectroscópico) y una cantidad menor de hexametildisiloxano (HMDS, 99,5+ %), sirviendo HMDS como patrón interno. A modo de ejemplo, se disuelven aproximadamente 200 mg de polímero en 2,0 ml de TCB, seguido por la adición de 0,5 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$  y de 2 a 3 gotas de HMDS.

Después de la adquisición de los datos, los desplazamientos químicos se relacionan con la señal del patrón interno HMDS, al que se asigna un valor de 2,03 ppm.

La isotacticidad se determina por análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN en el polímero total. En la región espectral de los grupos metilo las señales correspondientes a las pentadas mmmm, mmmr, mmrr y mrrm se asignan a partir de datos publicados, por ejemplo, A. Razavi, Macromol. Symp., Vol. 89, páginas 345-367. Sólo las pentadas mmmm, mmmr,



mmrr y mrrm se tienen en cuenta debido a la intensidad débil de las señales correspondientes a los pentadas restantes. Para la señal relativa a la pentada mmrr se lleva a cabo una corrección por su solapamiento con una señal metilo relacionada con inserciones 2,1. El porcentaje de pentadas mmmm se calcula entonces según

$$\% \text{ mmmm} = \text{ÁREA}_{\text{mmmm}} / (\text{ÁREA}_{\text{mmmm}} + \text{ÁREA}_{\text{mmmr}} + \text{ÁREA}_{\text{mmrr}} + \text{ÁREA}_{\text{mrrm}}) \cdot 100$$

- 5 Determinación del porcentaje de inserciones 2,1 para un homopolímero de propileno de metaloceno: las señales correspondientes a las inserciones 2,1 se identifican con la ayuda de los datos publicados, por ejemplo, H. N. Cheng, J. Ewen, Makromol. Chem., Vol. 190 (1989), páginas 1931-1940. Se define una primera área, ÁREA1, como la superficie media de las señales correspondientes a inserciones 2,1. Una segunda área, ÁREA2, se define como la superficie media de las señales correspondientes a las inserciones 1,2. La asignación de las señales relativas a las inserciones 1,2 es bien conocida para el experto y no necesita ser explicada más. El porcentaje de inserciones 2,1 se calcula según

$$\text{Inserciones 2,1 (en \%)} = \text{ÁREA 1} / (\text{ÁREA1} + \text{ÁREA2}) \cdot 100$$

estando dado el porcentaje de inserciones 2,1 como el porcentaje molar de entre el propileno 2,1-insertado con respecto al total de propileno.

- 15 La determinación del porcentaje de inserciones 2,1 para un copolímero aleatorio de propileno y etileno con metaloceno se determina por dos contribuciones:

- (i) el porcentaje de inserciones 2,1 como se definió anteriormente para el homopolímero de propileno, y
- (ii) el porcentaje de inserciones 2,1, en el que el propileno 2,1-insertado es vecino de un etileno,

- 20 Así, el porcentaje total de inserciones 2,1 corresponde a la suma de estas dos contribuciones. Las asignaciones de la señal para el caso (ii) se pueden realizar ya sea mediante el uso de espectros de referencia o bien mediante referencia a la literatura publicada.

### Ejemplos

Las ventajas de la presente invención se ilustran usando las composiciones de polipropileno como se indica en la Tabla 1.

25 Tabla 1

	Componente (A) [% en peso]	Componente (A) [% en peso]	Componente (B) [% en peso]
Tipo	PP1	PP2	GMS90
Ejemplo 1	99,900		0,100
Ejemplo 2	99,825		0,175
Ejemplo comparativo 1		99,900	0,100
Ejemplo comparativo 2	2 99,825	99,825	0,175

PP1 es un polipropileno producido con un catalizador de polimerización basado en metaloceno, en el que el metaloceno es un puente (bis-indenil-disustituido) zirconoceno soportado. PP1 es un copolímero C3-C2 que tiene un índice de flujo de fusión de 110 dg/min y un contenido de etileno del 2 % en peso.

- 30 PP2 es un polipropileno producido con un catalizador de polimerización Ziegler-Natta. PP2 es un copolímero C3-C2 que tiene un índice de flujo de fusión de 80 dg/min y un contenido de etileno de 3,5 % en peso.

GMS90 es un agente antiestático comercial con un contenido de glicol monoestearato de 90 % en peso.

- 35 Se determinó la eflorescencia o migración del agente antiestático a la superficie de un artículo que consiste en las composiciones de polipropileno de los Ejemplos 1 y 2, así como de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 utilizando el brillo a 20° como un indicador. El brillo se determinó en placas de 1 mm de grosor, las cuales se moldearon por inyección en una máquina de moldeo por inyección Netstal de 60 toneladas con una temperatura del tambor de 230 °C.

Los resultados de las mediciones de brillo se muestran en la Figura 1.

- 40 La Figura 2 muestra la migración en el molde del agente antiestático GMS90 en un polipropileno Ziegler Natta y en un polipropileno de metaloceno. En el molde, no se observó ninguna diferencia relevante entre la migración de GMS90. Sin embargo, a largo plazo, se observaron diferencias significativas ya que GMS 90 migra mucho más rápido en el polipropileno Ziegler Natta que en el polipropileno de metaloceno (Figura 1).

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de polipropileno que comprende

- (i) x % en peso del componente (A), siendo dicho componente (A) un copolímero aleatorio de propileno y etileno producido con un catalizador de polimerización basado en metaloceno y que tiene una distribución del peso molecular, definida como  $P_w/M_n$ , como máximo de 4,0, en el que x es al menos 70;
- (ii) y % en peso del componente (B), siendo dicho componente (B) un aditivo que migra a la superficie de dicha composición de polipropileno, en el que y es al menos 0,001 y como máximo 2,0 y
- (iii)  $(100 - x - y)$  % en peso del componente (C), siendo uno o más polímeros termoplásticos diferentes del componente (A) y en el que dicho polímero termoplástico no es un homopolímero de polipropileno de metaloceno,

con la condición de que  $x + y \leq 100$  y con el % en peso respecto al peso total de dicha composición de polipropileno, en la que dicha composición de polipropileno tiene un brillo a 20° de al menos 75, determinado en placas de 1 mm de grosor producidas por moldeo por inyección y almacenadas a  $40\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  durante tres días antes de medir el brillo a 20° de acuerdo con la norma ASTM D 2457.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en la que el componente (A) tiene un contenido de pentadas mmmm de al menos 90 %.

3. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (A) tiene un contenido de inserciones 2,1 de por lo menos 0,1 % y como máximo de 1,5 %.

4. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (B) es un agente antiestático.

5. Artículo que consiste en la composición de polipropileno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Procedimiento de producción de un artículo que tiene retención de aditivo mejorada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- (a) proporcionar una composición de polipropileno como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
- (b) transformar dicha composición de polipropileno en un artículo mediante un procedimiento seleccionado entre el grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por extrusión y soplado, extrusión-termoformado, extrusión de láminas, extrusión de película, extrusión de tubos y moldeo por inyección estirado-soplado.

7. Uso de una composición de polipropileno según la reivindicación 1 para reducir la tasa de migración de dicho componente (B), **caracterizado porque** la diferencia en el brillo de placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor medido tres días después del moldeo por inyección y 25 días después del moldeo por inyección es como máximo 70 % de la diferencia en el brillo de las placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor almacenadas a  $40\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  medido tres días después del moldeo por inyección y 25 días después del moldeo por inyección para la misma composición de polipropileno, en la que para el componente (A) el polipropileno producido con un catalizador de polimerización que comprende un metaloceno estaba sustituido con un polipropileno producido con un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta.

8. Uso según la reivindicación 7, en el que la composición de polipropileno es como se define adicionalmente en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4.

Figura 1

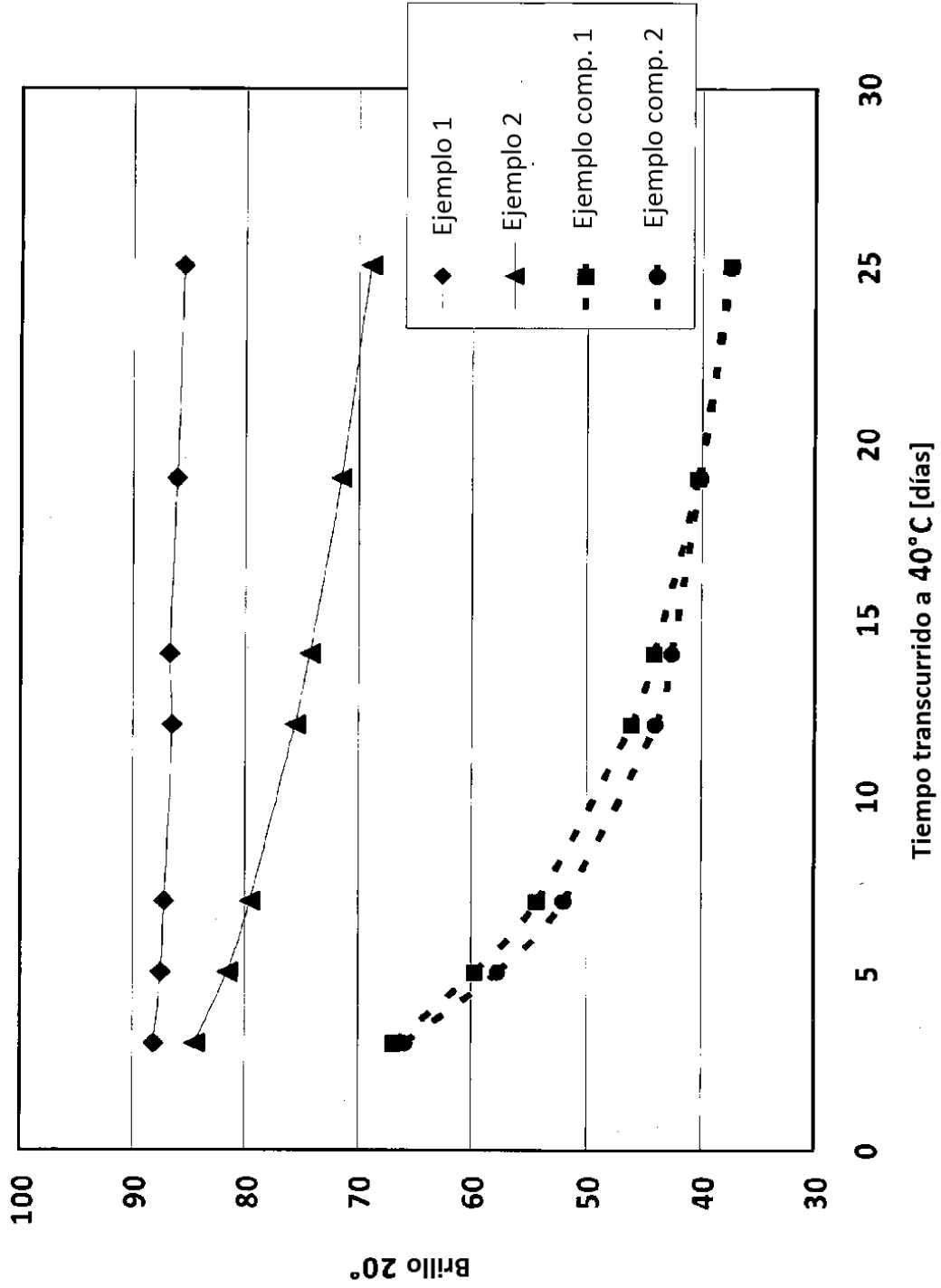


Figura 2

